

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 昭62-109892

⑬ Int. Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和62年(1987)5月21日

C 10 L 1/18

A-6683-4H

B-6683-4H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑮ 発明の名称 燃料油用流動性改良剤

⑯ 特 願 昭60-249860

⑰ 出 願 昭60(1985)11月7日

⑱ 発 明 者 橋 本 二 郎 泉佐野市羽倉崎3-9-15

⑲ 発 明 者 渡 辺 嘉 秀 和歌山市西浜1130

⑳ 発 明 者 野 沢 雅 紀 大阪府泉南郡阪南町尾崎町285-1 7号棟405号

㉑ 出 願 人 花 王 株 式 会 社 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号

㉒ 代 理 人 弁 理 士 古 谷 肇

明 細 書

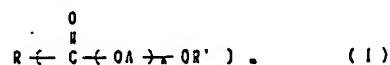
1. 発明の名称

燃料油用流動性改良剤

2. 特許請求の範囲

1. 下記的一般式で表わされる化合物からなる

燃料油用流動性改良剤



(式中、R は多価カルボン酸残基、A は炭素数2~4のアルキレン基、R' はアルコール残基であり、n個のR'のうち少なくとも1個は炭素数14~30の直鎖状和アルコールの残基である、nは2以上の整数、nは1~99の整数である。R はヒドロキシル基を1~3個有する多価カルボン酸残基であってもよい。)

3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は燃料油の流動性改良剤に関するものであり、燃料油中に存在するワックスの結晶を良好に分散させることのできる燃料油の流動性

改良剤に関する。

(従来の技術)

石油中間留出油、例えばディーゼル油、A重油等は、冬季あるいは寒冷地において低温にさらされると、その中に含まれるワックス状物質が析出し、ディーゼルエンジンの燃料配管系のフィルターを目詰まりさせてエンジン始動等に障害を与えたり、燃料油それ自体が半固体ないし固体化して流動性を失い、送油パイプを閉塞させるといった問題を生ずる。そしてこの問題は、近年の原油の重質化傾向あるいは灯油の量的な逼迫によって更に増大してゆく傾向にあり、この問題に対する適切な対策が望まれている。

従来、かかる問題を解決するための研究が数多く行われてきており、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-(メタ)アクリレート共重合体、枝分かれポリエチレン、ハロゲン化ポリアルキレン、アルキル(メタ)アクリレート重合体、塩素化パラフィンとナフタレンとの縮

合物、アルケニルコハク酸の含窒素誘導体、および脂肪族ジカルボン酸アミド等が報告されている。そして、これらの改良剤は、一般に、燃料油が低温にさらされた時に析出するワックスに吸着もしくはこれと共晶してワックスの結晶の形状、大きさを変化させることによって低温時における燃料油の流動性を改善するものである。

(発明が解決しようとする問題点)

しかしながら、近年、燃料油需要の変化が起こり、特に軽油についていえば、灯油等の旺盛な需要のある時期等には、軽油中の低沸点部分の割合が減少し、沸点範囲が狭くならざるを得ない状況が存在する。このような狭い沸点範囲の軽油に対しては、従来より使用されているエチレン-酢酸ビニル系(EVA)共重合体をはじめとする種々の流動性改良添加剤を添加しても、良好な低温流動性を発揮させることが困難であり、従来から沸点範囲が狭々に異なる広範囲の種類の燃料油に対して有効な添加剤の開発が望

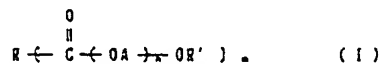
まれている。

また、従来の流動性改良剤を添加した燃料油が貯槽タンク内やドラム管の中で徐冷された場合、析出ワックスが油中に分散せず、しばしば底部に沈降するといった欠点があり、改良が望まれている。

(問題点を解決するための手段)

斯かる実情において、本発明者は鋭意研究を行った結果、広範囲の種類の燃料油に対して良好な低温流動性を付与することができ、かつ徐冷した場合、析出ワックスを油中に分散させることができ、沈降を減少させることのできる化合物を見出し本発明を完成した。

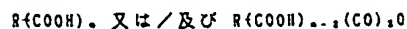
すなわち、本発明は下記的一般式で表わされる化合物からなる燃料油流動性改良剤を提供するものである。



(式中、R は多価カルボン酸残基、A は炭素数 2~4 のアルキレン基、R' はアルコール残基で

あり、■個の R' のうち少なくとも 1 個は炭素数 14~30 の直鎖飽和アルコールの残基である。■ は 2 以上の整数、n は 1~99 の整数である。R はヒドロキシル基を 1~3 個有する多価カルボン酸残基であってもよい。)

一般式(1)で表わされる化合物は、例えば次のようにして製造することができる。即ち、(a) カルボキシル基を 2 つ以上有する多価カルボン酸または／およびその酸無水物と、(b) 炭素数 14~30 の直鎖飽和アルコールのポリオキシアルキレンエーテルおよび必要により他のアルコールのポリオキシアルキレンエーテルとを反応させてエステル化することによって得られる。この際に使用される多価カルボン酸としては例



(式中、■ は 2 以上の整数であり、R は 1 以上のエーテル酸素原子又はチオエーテル硫黄原子を含んでいてもよい。また、R はヒドロキシル基を 1~3 個含んでいてもよい。)

が挙げられる。使用することのできる多価カルボン酸としては、2 以上のカルボキシル基を有する化合物又は 2 以上のカルボキシル基から脱水が起こって得られる酸無水物であればいずれのものでもよい。例えば、2 価カルボン酸としては、シュウ酸、マレイン酸、無水マレイン酸、フマル酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、無水フタル酸、マロン酸、イタコン酸、無水イタコン酸、アジピン酸、コハク酸、無水コハク酸、アルケニルコハク酸、無水アルケニルコハク酸、ポリブテニルコハク酸無水物、リンゴ酸、酒石酸、ダイマー酸、グルタル酸などがあり、3 価カルボン酸としては、クエン酸、トリメリット酸、無水トリメリット酸、トリマー酸、ブタントリカルボン酸などがあり、4 価カルボン酸としては、ピロメリット酸、無水ピロメリット酸などが挙げられる。また、合成ポリカルボン酸も使用することができる。これらのうちで好ましいものは 2~4 価のポリカルボン酸であり、

特に好ましいのは、マレイン酸、無水マレイン酸、アジピン酸、クエン酸である。これらは2種以上併用してもよい。

前記一般式(1)において、 n 個のうち少なくとも1個を占める炭素数14~30の直鎖飽和アルコール残基を形成するアルコールとしては、例えば、ミリスチルアルコール、パルミチルアルコール、ステアシルアルコール、エイコシルアルコール、ペヘニルアルコール、チーグラー法による高級アルコール等の炭素数14~30の直鎖状1価アルコール等が挙げられ、これらのうち特に好ましいのはステアシルアルコール、ペヘニルアルコールである。これらは単独で用いても2種以上併用してもよく、例えば、ナタネ脂肪酸を加水分解して得られる脂肪酸を還元後水添して得られる混合アルコールをそのまま利用することもできる。

前記一般式(1)において、 n 個の R' のうち、炭素数14~30の直鎖飽和アルコール残基が1つも含まれていない場合はCFPP(低温濾過目詰ま

り点1P306)、PP(流動点JIS K 2269)の低下効果が少ない。

前記一般式(1)中の R' としては、前述した直鎖飽和アルコール残基以外に、分岐アルコール、不飽和アルコール残基が用い得る。

前述の一般式(1)中の A としては、炭素数2~4のアルキレン基、すなわちエチレン、プロピレン、ブチレン(1,2-、2,3-、1,3-及び1,4-ブチレン)基が用いられる。 $-(OA)_x$ の形は、一種のアルキレン基オキシドが n 個つながっているという意味以外に、複数種のアルキレンオキシドがランダム又は/及びブロック状につながって合計 n 個つながった場合をも意味する。

A として好ましいのはエチレン又は/及びプロピレンであり、 n としては1~99の範囲が好ましい。特に n が1~60の範囲のものが好ましい。

前記の一般式(1)の化合物は、種々の方法によって製造することができる。例えば、必要により適当な溶媒を用いて、アルコールを苛性アルカリのような触媒の存在下、加熱しながら

炭素数2~4のアルキレンオキシド(エチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド等)を液状又は気体状に加えて反応させる。2種以上のアルキレンオキシドを混合して反応させるランダム付加重合、また、最初に1種のアルキレンオキシドを順次付加させるブロック付加重合を行ってもよい。得られたポリオキシアルキレンエーテルは、そのまま、又は精製して未反応物質や触媒を除去した後、通常パラトルエンスルホン酸などの触媒を加えて加熱下にて、カルボン酸とエステル化する。エステル化の反応の進行は、酸価、ヒドロキシル価、ケン化価等の追跡を行うことによって確認できる。

このようにして得られたエステル化合物は、これを燃料油に配合した場合、いずれも優れた低温流動性の改善作用及び析出ワックスの分散作用を有する。

本発明の燃料油の流動性改良剤は、該エステルをそのままもしくは2種以上を混合して使用することができる。

本発明の流動性改良剤には、必要に応じて、従来の燃料油の流動性改良剤として公知の化合物、例えばエチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-(メタ)アクリレート共重合体、枝分かれポリエチレン、ハロゲン化ポリアルキレン、アルキル(メタ)アクリレート重合体、塩素化パラフィンとナフタレンとの混合物、アルケニルコハク酸の含窒素誘導体及び脂肪族ジカルボン酸アミド等を配合することもできる。これら従来の流動性改良剤は、本発明の流動性改良剤中に0~98%、好ましくは0~50%配合することができる。

更にまた、他の一般の燃料油添加剤、例えば酸化防止剤、腐食防止剤等と併用することも可能である。

本発明の当該流動性改良剤は、燃料油の組成、性質等によっても異なるが、通常、燃料油中に10~10000ppmになるように配合することによって目的を達成することができる。

本発明の燃料油用流動性改良剤は、単独で、

従来の燃料油用流動性改良剤がいずれもCFPPを低下させることができない非常に狭い沸点範囲の燃料油や、n-パラフィン含有量の高い燃料油に対して、優れたCFPP降下能及びPP降下能を示すとともに、沸点範囲の広い燃料油に対しても優れたCFPP降下能、PP降下能を示す。また、本発明の流動性改良剤は、更に、低温で析出した燃料油中のワックス成分を効果的に油中に分散する機能を有する。本発明の燃料油用流動性改良剤は、必要に応じて従来の燃料油用流動性改良剤と併用することも可能であり、優れた効果を発揮する。

本発明の燃料油用流動性改良剤である式(1)で表わされる化合物は、分子内にポリエーテル結合を有するエステル化合物であるが、このような化合物として次式



で表わされるポリオキシアルキレングリコールのジエステルや、次式

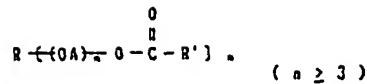
ス結晶を燃料油中に分散させる働きを有すると考えられる一般式 $(\text{OA})_n$ (式中、A はアルキレン基、n は付加モル数を変わす。) で表わされる構造とがエーテル結合で接続しているためワックスとの共晶がスムーズにゆき、本発明の効果を奏しているものと推察される。

(実施例)

以下に製造例、実施例及び比較例を示して本発明を具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。

製造例 1

11のオートクレーブに、分子量322、ヒドロキシル価174のベヘニルアルコール322g(1.0モル)を入れ、100℃の温度で加熱溶解させた。次に水酸化カリウム0.56g(0.01モル)を入れ、オートクレーブを真空置換した後、110℃、70mmHgで1時間加熱減圧して脱水した。その後、140～160℃で3時間エチレンオキシドと反応させ、付加させた。エチレンオキシドの付加モル数は、4.0であった。



で表わされるアルカンポリオール、ポリオキシアルキレンエーテルのポリエステルが燃料油用の流動性改良剤として用いられている。しかしながら、これらの化合物は、狭い沸点範囲の留出燃料油に対してはある程度のCFPP降下能を示すが、広範囲の沸点範囲を有する燃料油に対するCFPP降下能の点で劣るものであり、また、徐冷下で析出する燃料油中のワックス成分を分散する能力がほとんどないものであった。

(作用)

本発明の燃料油の流動性改良剤が広範囲の種類の燃料油に対して良好な低温流動性及び良好なワックスの分散性を付与し得る理由について詳しいことはわからないが、以下のような特徴に由来するものと推察される。すなわち、本発明に係るエステル化合物は、燃料油から析出するワックスに吸着もしくは共晶する性質を有すると考えられる直鎖状飽和アルキル基とワック

次にベヘニルアルコールのエチレンオキシド付加物498g(1.0モル)、マレイン酸58.0g(0.5モル)及びパラトルエンスルホン酸2.8g(0.5重量%)を11の四つ口フラスコに入れ、窒素気流下、生成水を除去しながら140～160℃で3時間加熱攪拌してエステル化物を得た。このエステルの酸価は3.7であった。

製造例 2

製造例1で用いたベヘニルアルコールのエチレンオキシド付加物597.6g(1.2モル)とクエン酸(無水物)76.9g(0.4モル)から、製造例1に準じてエステル化物を得た。このエステルの酸価は4.3であった。

製造例 3

ベヘニルアルコール1モルにエチレンオキシド5モル、プロピレンオキシド5モルを付加させて得た生成物3モルと、トリメリット酸1モルとから、製造例1に準じてエステル化物を得た。このエステルの酸価は5.1であった。

製造例 4

ステア
シド6モ
ビロメリ
てエステル
6.2であ
製造例5
硬化ナタ
キシド10モ
アジピン酸
ステル化物
であった。
製造例6

ベヘニル
ド5モルを
オレイルア
5モルを付
ン酸1モル
化物を得た。
た。

実施例 1

比率が大きい
50%以上70%
比較例

従来より知
り3種類のもの
比較例1

エチレン-
量3300/酸
比較例2

ポリエチレ
比較例3

グリコールの
とベヘン酸との

ステアリルアルコール1モルにエチレンオキシド6モルを付加させて得た生成物4モルと、ピロメリット酸1モルとから、製造例1に準じてエステル化物を得た。このエステルの酸価は6.2であった。

製造例5

硬化ナタネアルコール1モルにプロピレンオキシド10モルを付加させて得た生成物2モルと、アジピン酸1モルとから、製造例1に準じてエステル化物を得た。このエステルの酸価は3.7であった。

製造例6

ベヘニルアルコール1モルにエチレンオキシド5モルを付加させて得た生成物2モル、及びオレイルアルコール1モルにエチレンオキシド5モルを付加させて得た生成物1モルと、クエン酸1モルとから、製造例1に準じてエステル化物を得た。このエステルの酸価は6.0であった。

実施例1

比率が大きい程良く、その比率が70%以上を○、50%以上70%未満を△、50%未満を×とした。

比較例

従来より知られている添加剤として、つぎの3種類のものをを用いた。

比較例1

エチレン-酢酸ビニル共重合体（数平均分子量3300/酢酸ビニル含有量32重量%）

比較例2

ポリエチレングリコールジベヘネート

比較例3

グリコールのエチレンオキシド12モル付加物とベヘン酸とのトリエステル

製造例1～6で製造したアルキレンオキシド付加物のエステルは、芳香族系の溶剤で希釈し、50%濃厚物として試験に用いた。これらの濃厚物を含有する本発明の流動性改良剤を第1表に示した軽油又はA重油に配合したものについてその流動性及び分散性を試験した。その結果は第2表のとおりである。

尚、流動性試験は、低温目詰まり試験(CFPP、英国規格IP-309)及び流動点試験(PP、JIS K-2269)によって行った。

また分散性試験は、100mlの試験油を100mlのメスシリンダーに入れて、プログラム温度調節器付低温槽の中で、常温から試験油の曇点(CP、JIS K-2269)より10℃高い温度までを毎分1℃の速度で急冷、その後曇点より5℃低い温度までを毎時1℃の速度で徐冷し、その温度で2時間放置した後、状態を観察した。判定はワックス析出により生じる試験油のワックス分散層と上部の上澄みの透明層の比率で行った。ワックスの分散性は、このワックスの分散層の

第1表

	軽油A	軽油B	軽油C	A重油
蒸留性状				
初留点 (℃)	196	228	244	215
10%留出温度 (℃)	239	269	267	259
30%留出温度 (℃)	265	292	284	284
50%留出温度 (℃)	287	304	297	305
90%留出温度 (℃)	335	347	338	368
終点 (℃)	360	361	353	390
10%と90%の留出温度差 (℃)	96	78	71	109
初留点と終点の温度差 (℃)	164	133	109	175
低温特性				
CP (℃)	-6	-1	-4	2
CFPP (℃)	-6	-5	-4	2
PP (℃)	-7.5	-2.5	-5	-2.5

<p>87-180969/26 A95 E17 H06 KAOS 07.11.85 KAO CORP *J6 2109-892-A 07.11.85-JP-249860 (21.05.87) C101-01/18 Fuel oil fluidity improver - disperses deposited wax to prevent choking of pipes etc. C87-075263</p>	<p>A(10-E7, 10-E8A, 12-T3A) E(10-E4G, 10-E4K, 10-G2G) H(6-D5)</p>
<p>A fluidity improver for fuel oils is a cpd. of formula (I): (where R = residue of a polybasic carboxylic acid (the residues may have 1-3 hydroxyl gps.); A = 2-4 C alkylene gp.; R' = alcohol residues, with one or more of (R')s being 14-30C straight-chain satd. alcohol; m = 2; n = 1-99). The cpd. is e.g. prep'd. by ordinary esterification with polybasic acids. Pref. polybasic carboxylic acids are maleic acid, maleic anhydride, adipic acid, and citric acid. Pref. 14-30C straight-chain satd. alcohols are stearyl alcohol and behenyl alcohol. The 2-4C alkylene gps. are pref. ethylene and/or propylene. n is pref. 1-60. USE/ADVANTAGE - The improver gives good low-temp. fluidity even to fuel oils with a broader range of b.pts. It can disperse wax deposited on gradual cooling into the oil, thus preventing binding of filters, choking of pipes, etc.. (7pp Dwg.No.0/0)</p>	

© 1987 DERWENT PUBLICATIONS LTD.
 128, Theobalds Road, London WC1X 8RP, England
 US Office: Derwent Inc. Suite 500, 6845 Elm St. McLean, VA 22101
 Unauthorised copying of this abstract not permitted.